

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086243

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-270548

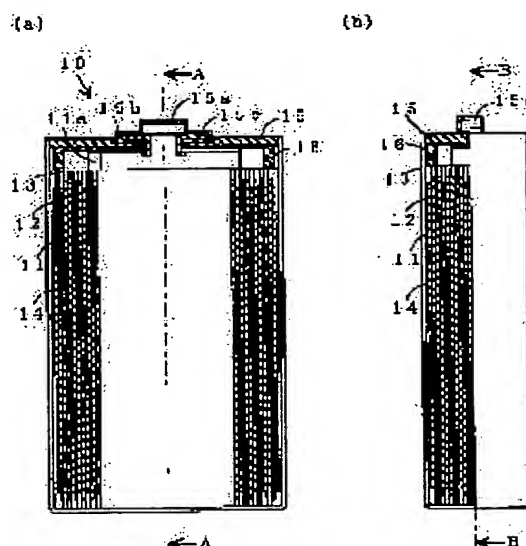
(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.2001

(72)Inventor : TAKAHASHI MASATOSHI
MIYAMOTO KIKUZO
FUJIWARA KAZUTADA
MORIMOTO TAKUYA**(54) MANUFACTURING METHOD OF NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic solution secondary battery in which generation of battery swelling can be suppressed even if vinylene carbonate is made to be dissolved in the electrolytic solution and even if cycle characteristics have been improved.

SOLUTION: This manufacturing method of this nonaqueous electrolytic solution secondary battery has been made to be provided with a vinylene carbonate dissolving process in which the vinylene carbonate is made to be dissolved in the nonaqueous electrolytic solution, a carbon dioxide gas dissolving process in which carbon dioxide gas is made to be dissolved and made to exist in the nonaqueous electrolytic solution wherein the vinylene carbonate has been dissolved, and a solution-injecting process in which the nonaqueous electrolytic solution into which the vinylene carbonate has been dissolved and the carbon dioxide gas has been made to be dissolved and made to exist in the nonaqueous electrolytic solution is injected into a sheath 14. By this, oxidative degradation of the vinylene carbonate dissolved in the electrolytic solution becomes to be suppressed by the effect of the coatings formed by these carbon dioxide gas and vinylene carbonate. As a result, even if the nonaqueous electrolytic solution secondary battery 10 is left out at high-temperatures, the battery swelling is obstructed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-86243

(P2003-86243A)

(43) 公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-270548(P2001-270548)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22) 出願日	平成13年 9 月 6 日 (2001.9.6)	(72) 発明者	高橋 昌利 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	宮本 吉久三 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	100103735 弁理士 鈴木 隆盛 (外 3 名)
		最終頁に続く	

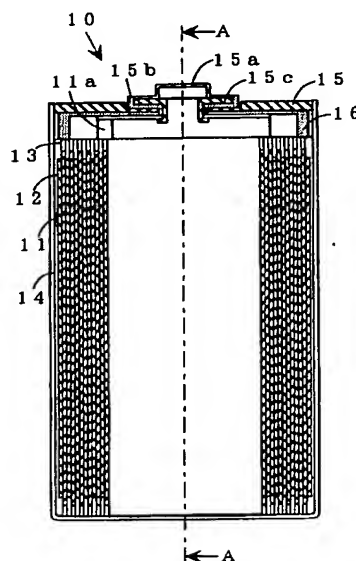
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

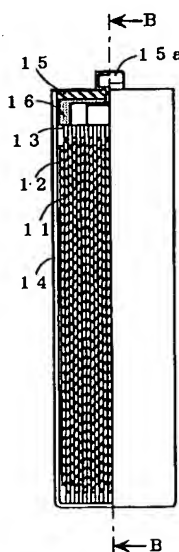
【課題】 電解液にビニレンカーボネートを溶解させて、サイクル特性を向上させても、電池膨れの発生を抑制できる非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解液二次電池の製造方法は、非水電解液にビニレンカーボネートを溶解させるビニレンカーボネート溶解工程と、ビニレンカーボネートが溶解された非水電解液に炭酸ガスを溶存させる炭酸ガス溶存工程と、ビニレンカーボネートが溶解され、かつ炭酸ガスが溶存した非水電解液を外装缶 14 内に注液する注液工程とを備えるようにしている。これにより、この非水電解液二次電池 10 を高温で放置しても、これらの炭酸ガスおよびビニレンカーボネートで形成された被膜の作用により、電解液に溶解したビニレンカーボネートが酸化分解されることを抑制できるようになる。この結果、非水電解液二次電池 10 を高温で放置しても、電池膨れが生じることを防止できるようになる。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素材料からなる負極活物質を含有する負極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質を含有する正極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータとを外装缶内に備え、この外装缶内に非水電解液を注液して形成する非水電解液二次電池の製造方法であって、非水電解液にビニレンカーボネートを溶解させるビニレンカーボネート溶解工程と、

前記ビニレンカーボネートが溶解された非水電解液に炭酸ガスを溶存させる炭酸ガス溶存工程と、

前記ビニレンカーボネートが溶解され、かつ炭酸ガスが溶存した非水電解液を前記外装缶内に注液する注液工程とを備えたことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 2】 前記炭酸ガス溶存工程において、常温常圧で炭酸ガスを前記ビニレンカーボネートが溶解された非水電解液に吹き込むことにより該炭酸ガスを該非水電解液に溶存させるようにしたことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 3】 リチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素材料からなる負極活物質を含有する負極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質を含有する正極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、非水電解液とを外装缶内に備えた非水電解液二次電池であって、前記負極表面には、少なくとも前記非水電解液に溶存した炭酸ガスに接触した際に形成された皮膜と、この非水電解液二次電池の充電時に該非水電解液に溶解したビニレンカーボネートにより形成された被膜とが形成されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 4】 リチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素材料からなる負極活物質を含有する負極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質を含有する正極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、非水電解液とを外装缶内に備えた非水電解液二次電池であって、ビニレンカーボネートを含有するとともに、炭酸ガスを飽和状態まで溶存させた非水電解液を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 5】 前記非水電解液に溶解したビニレンカーボネートの含有量は該電解液の質量に対して 0.1～5.0 質量%であることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 前記炭素材料は (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.340 nm 以下の炭素材料であることを特徴とする請求項 3 から請求項 5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 前記正極は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 またはこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 3 から請求項 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素材料からなる負極活物質を含有する負極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な正極活物質を含有する正極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、非水電解液とを外装缶内に備えた非水電解液二次電池の製造方法、およびこの製造方法により製造された非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウム二次電池で代表される非水電解液二次電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられるようになった。この種のリチウム二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素系材料を用い、正極活物質としてリチウムイオンを挿入・脱離可能な、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、有機溶媒にリチウム塩からなる溶質を溶解した非水電解液を用いて構成される二次電池である。

【0003】 ところで、このようなリチウム二次電池の負極に用いられる炭素系材料上では、非水電解液が関与して、電池特性に悪影響を及ぼす副反応が生じる。このため、炭素系材料からなる負極（炭素負極）が有機溶媒と直接反応しないように、負極表面に被膜を形成するとともに、この被膜の形成状態や性質を制御することが重要な課題になっている。このような負極表面被膜 (SEI: Solid Electrolyte Interface) を制御する技術としては、一般的には、電解液中に特殊な添加剤を添加する技術が知られている。代表的な添加剤としては、ビニレンカーボネート (VC: 以下では VC という) が知られており、この VC を有機溶媒にリチウム塩からなる溶質を溶解した非水電解液に添加して用いるようにしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述した VC が添加された電解液をリチウム二次電池に用いると、炭素負極の表面に SEI が形成されて、炭素負極上での非水電解液が関与する副反応が抑制されてサイクル特性が向上する。ところが、VC が添加された電解液を用いたリチウム二次電池は、高温保存時に電池膨れが発生するという問題を生じた。これは、VC が添加された電解液を用いたリチウム二次電池を高温で放置すると、VC が酸化分解されて炭酸ガスを発生させ、電池膨れが生じたものと推測される。特に、この電池膨れの問題は、高エネルギー密度を実現するために、外装缶の厚みを薄くした角形電池において顕著になる。そして、電池膨れが生じると、この電池を収納している電池ケース（保護回路や複数の電池が収納された電池パックのケース）も膨れて、電池ケースを装着する電子機器との嵌合が悪くなる等の

不具合を引き起こすようになる。

【0005】そこで、本発明者等は、非水電解液にVCを添加しても、電池膨れを生じないような抑制手段について種々検討した結果、このようなVCが添加された非水電解液に炭酸ガスを溶存させると、電池膨れを抑制できるという知見を得た。本発明はこのような知見に基づいてなされたものであって、非水電解液にVCを添加してサイクル特性を向上させても、電池膨れの発生を抑制できる非水電解液二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の非水電解液二次電池の製造方法は、非水電解液にビニレンカーボネート（VC）を溶解させるビニレンカーボネート溶解工程と、VCが溶解された非水電解液に炭酸ガスを溶存させる炭酸ガス溶存工程と、VCが溶解され、かつ炭酸ガスが溶存した非水電解液を外装缶内に注液する注液工程とを備えるようにしている。

【0007】このように、VCが溶解され、かつ炭酸ガスが溶存した非水電解液を外装缶内に注液すると、負極活物質となる炭素材料に炭酸ガスが接触して、負極の表面に炭酸の皮膜が形成されるようになる。これを充電すると、VCにより負極の表面に有機炭酸の被膜が形成される。すると、この非水電解質電池を高温で保存（放置）しても、これらの被膜の作用により、VCが酸化分解されることを抑制できるようになる。この結果、非水電解液二次電池を高温で保存（放置）しても、電池膨れの発生を抑制できるようになる。

【0008】そして、VCが溶解された非水電解液に炭酸ガスを溶存させる際には、非水電解液に炭酸ガスが飽和するまで溶存させるのが望ましい。この場合、VCが溶解された非水電解液に、常温常圧で炭酸ガスを吹き込む（バブリングする）ことにより炭酸ガスが飽和するまで溶存させるのが好ましい。ここで、VCの含有量が非水電解液の質量に対して5.0質量%を超えると、電池の初期容量が低下する。逆に、VCの含有量が電解液の質量に対して0.1質量%より少なくなると、非水電解液との反応による劣化を防止する効果が減少する。このため、非水電解液に溶解したVCの含有量は、非水電解液の質量に対して0.1～5.0質量%にするのが望ましい。

【0009】また、負極を構成する炭素材料としては、（002）面の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下の炭素材料（黒鉛）であると、初期放電容量が大きくて、サイクル特性に優れ、かつ高温保存時の電池膨れの少ない非水電解液二次電池が得られることが実験により明らかになった。このため、負極を構成する炭素材料としては、（002）面の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下の黒鉛を用いるのが好ましいといえる。なお、本発明は、正極活物質あるいは非水電解液の

種類などについては制限することなく使用することができる。例えば、正極活物質としては、マンガン、コバルト、ニッケルを少なくとも1種含む金属酸化物、具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 などが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。

1. 非水電解液二次電池

図1は本発明による非水電解液二次電池を示しており、この非水電解液二次電池10は、負極板11と正極板12がセパレータ13を介して渦巻状に巻回して、扁平形状にした電極群を角形の外装缶14内に収納して備えている。この外装缶14の上部開口部は封口体15により液密に封口されている。そして、負極板11から延出した負極リード11aは封口体15に絶縁体15bを介してかしめられた端子板15cに接続されている。

【0011】なお、端子板15cに設けられた透孔から電解液を注液した後、負極端子15aを端子板15cに溶接して透孔を塞ぐようになされている。また、電極群の最外周はアルミニウム箔からなる正極集電体の両面には正極合剤（正極スラリー）を塗布せずに配置されている。この正極集電体の上端部の一部は切り起こされて正極リード（図示せず）とし、この正極リードを外装缶14と封口体15との間に挟み込んで、レーザ溶接により正極端子を兼ねる外装缶14に接続されている。なお、電極群と封口体15の間にはスペーサ16が配置されていて、このスペーサ16により電極群が外装缶14内に保持されている。

【0012】ここで、セパレータ13はポリエチレン製の微多孔膜から形成されている。また、外装缶14はアルミニウム合金をプレス加工して角形に成形している。また、封口体15もアルミニウム合金をプレス加工して成形し、絶縁体15bを介して負極端子15bを備えている。なお、高エネルギー密度の非水電解液二次電池とするためには、外装缶14および封口体15の材質はアルミニウム合金が好ましいが、これに限定されるものではなく、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、マグネシウム等や、これらの金属を主体とした合金を電池構成に応じて適宜用いることができる。この封口体15には、図示しない安全弁が設けられていて、電池内にガスが発生して内圧が上昇すると、発生したガスを電池外に放出するようになされている。以下では、このように構成される非水電解液二次電池10の作製手順について、詳細に説明する。

【0013】2. 非水電解液二次電池の作製

（1）負極板の作製

まず、（002）面の面間隔（ d_{002} ）が0.336nmで、c軸方向の結晶子の大きさ（ L_c ）が200nmで平均粒径が20 μm の塊状黒鉛（2950℃で焼成し

た人造黒鉛)の粉末を用意した。ついで、この黒鉛粉末と、結着剤としてのスチレンーブタジエンゴム(SBR)とのディスパージョン(固形分は48質量%)を水に分散させた後、増粘剤となるカルボキシメチルセルローズ(CMC)を添加、混合して負極スラリーを調製した。なお、塊状黒鉛とSBRとCMCとの乾燥後の質量組成比が塊状黒鉛:SBR:CMC=95:3:2となるように調製した。

【0014】なお、結着剤としては、スチレンーブタジエンゴム(SBR)に代えて、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステルを用いてもよい。あるいは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸を用いてもよい。また、増粘剤としては、カルボキシメチルセルローズ(CMC)に代えて、メチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、エチルセルローズ、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどを用いてもよい。

【0015】ついで、銅箔からなる負極集電体を用意し、上述のように作製した負極スラリーをこの負極集電体の両面に、負極集電体の単位面積当たり100g/m²をドクターブレード法により塗布して、負極活物質層を形成した。この後、100℃で2時間真空乾燥させた後、黒鉛材料の充填密度が1.6g/cm³になるように圧延し、所定の形状に切断して帯状の負極板11を作製した。なお、負極板11の一端部から延出して負極リード11aが形成されている。

【0016】(2)正極板の作製
平均粒径5μmのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)粉末と導電剤としての人造黒鉛粉末を質量比で9:1の割合で混合して正極合剤を調製した。この正極合剤と、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にポリフッ化ビニリデン(PVdF)を5質量%溶解した結着剤溶液とを固形分の質量比で95:5となるように混練して、正極スラリーを調製した。

【0017】ついで、アルミニウム箔からなる正極集電体を用意し、上述のように作製した正極スラリーを正極集電体の両面に、正極集電体の単位面積当たり240g/m²をドクターブレード法により塗布して、正極合剤層を形成した。この後、150℃で2時間真空乾燥させた後、正極合剤の充填密度が3.2g/cm³になるように圧延し、所定の形状に切断して帯状の正極板12を作製した。なお、正極板12においては、巻回時に最外周に配置される部分には正極スラリーを塗布せず、アルミニウム箔を切り起こして正極リード(図示せず)を形成している。

【0018】(3)電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)からなる混合溶媒(EC:MEC=30:70:体積比)にLiPF₆を1モル/リットル溶解して有機電解液を調製した。このように調製した有機電解液を電解液xとした。ついで、この電解液xにVCを所定量添加した。ここで、VCの含有量が、0.05質量%になるように調製した有機電解液を電解液aとし、0.1質量%になるように調製した有機電解液を電解液bとし、1.0質量%になるように調製した有機電解液を電解液cとし、5.0質量%になるように調製した有機電解液を電解液dとし、10.0質量%になるように調製した有機電解液を電解液eとした。

【0019】一方、十分に乾燥、脱水処理を施した炭酸ガス(CO₂)を用意し、この炭酸ガスを室温常圧下で、上述の電解液xに吹き込む(これをバブリングという)ことにより、電解液x中に炭酸ガスが飽和するまで溶解させた有機電解液を調製した。このように調製した有機電解液を電解液yとした。同様に、上述の電解液a中に炭酸ガスが飽和するまで溶解させて調製した有機電解液を電解液fとし、上述の電解液b中に炭酸ガスが飽和するまで溶解させて調製した有機電解液を電解液gとし、上述の電解液c中に炭酸ガスが飽和するまで溶解させて調製した有機電解液を電解液hとし、上述の電解液d中に炭酸ガスが飽和するまで溶解させて調製した有機電解液を電解液iとし、上述の電解液e中に炭酸ガスが飽和するまで溶解させて調製した有機電解液を電解液jとした。

【0020】なお、有機電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)からなる混合溶媒に代えて、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチルなどの単体、2成分混合物あるいは3成分混合物を用いてもよい。また、有機電解液の溶質としては、LiPF₆に代えて、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCF₃(CF₂)₃SO₃などを用いてもよい。

【0021】(4)非水電解液二次電池の作製
ついで、上述のようにして作製した負極板11と正極板12とを用意し、これらの間にポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ13を介在させて重ね合わせて渦巻状に巻回した。ついで、これを扁平になるように押しつ

ぶして角柱状の電極群を作製した後、この角柱状の電極群を外装缶14の開口部より挿入した。ついで、電極群の上部にスペーサ16を配置した後、電極群の負極板11より延出する負極集電タブ11aを封口体15に設けられた端子板15cの内底部に溶接した。一方、電極群の正極板12より延出する正極リードを外装缶14と封口体15との間に挟み込むようにして、封口体15を外装缶14の開口部に配置した。ついで、外装缶14の開口部の周壁と封口体15との間をレーザ溶接した。

【0022】そして、上述のように調製した各電解液x, a~e, y, f~jを各端子板15cに設けられた透孔を通して、外装缶14内に注入した後、各負極端子15aを各端子板15cに溶接して封止した。これにより、設計容量が700mAhで角形（厚み：5mm、幅：30mm、高さ：48mm）のリチウム二次電池X, A, B, C, D, E, Y, F, G, H, I, Jをそれぞれ作製した。ここで、各電解液を外装缶14内に注液するに際しては、電解液を電極群に含浸させた後、減圧の雰囲気中で電極群の隙間に発生した気泡を脱泡しながら行うため、電解液中に溶存した炭酸ガス(CO₂)の大部分は気化する。なお、電解液xを用いた非水電解液二次電池を電池Xとした。同様に、電解液a~eを用いた非水電解液二次電池を電池A~Eとした。また、電解液yを用いた非水電解液二次電池を電池Yとし、電解液f~jを用いた非水電解液二次電池を電池F~Jとした。

【0023】3. サイクル特性試験

*

電池種類	電 解 液 の 種 類	初期容量 (mAh)	サイクル 特性(%)	高温電池膨れ (mm)
X	1M LiPF ₆ EC/MEC	700	70	+0.15
A	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(0.05%)	700	70	+0.17
B	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(0.1%)	700	75	+0.25
C	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(1.0%)	700	85	+0.31
D	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(5.0%)	685	85	+0.33
E	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(10.0%)	640	85	+0.40

【0026】上記表1の結果から明らかなように、VCが無添加の電池Xの初期放電容量が700mAhと大きいものに対して、VCの添加量が多くなるに伴って、初期放電容量が685mAh（VCの添加量が5.0%の電池D）あるいは640mAh（VCの添加量が10.0%の電池E）と減少するが、反面、サイクル特性が向上していることが分かる。これは、電解液にVCを添加すると、負極炭素表面にSEIが形成され、このSEIにより電解液が関与する副反応が抑制されて、サイクル特性が向上したと考えられる。これらのことから、電解液

*これらの各電池X, A, B, C, D, E, Y, F, G, H, I, Jをそれぞれ用いて、室温（約25℃）で、700mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電し、4.2Vの定電圧で電流値が20mAに達するまで定電圧充電した。この後、700mAの放電電流で、電池電圧が2.5Vに達するまで放電させるといふ充放電サイクルを500サイクル繰り返して行って、500サイクル後の放電容量（mAh）を求めた。ついで、初期の放電容量と500サイクル後の放電容量との比率を求めて、サイクル特性として求めると、下記の表1（電解液にCO₂含有なし）および表2（電解液にCO₂含有あり）に示すような結果となった。

【0024】また、これらの各電池X, A, B, C, D, E, Y, F, G, H, I, Jを用いて、室温（約25℃）で、700mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電し、4.2Vの定電圧で電流値が20mAに達するまで定電圧充電して、これらの各電池X, A, B, C, D, E, Y, F, G, H, I, Jを満充電した。ついで、これらの満充電後の各電池X, A, B, C, D, E, Y, F, G, H, I, Jを80℃の雰囲気中に3日間だけ放置した。放置後の各電池X, A, B, C, D, E, Y, F, G, H, I, Jの電池厚みの増加量（高温電池膨れ）を測定すると、下記の表1（電解液にCO₂含有なし）および表2（電解液にCO₂含有あり）に示すような結果となった。

【0025】

【表1】

に含有させるVCの含有量を0.1質量%以上で5.0質量%以下とすれば、初期放電容量の減少を抑制しつつ、サイクル特性を向上させることが可能となるので好ましいといえる。

【0027】一方、電解液に添加したVCの添加量が多くなるに伴って、サイクル特性が向上する反面、高温放置による電池膨れが大きくなることが分かる。このメカニズムは、現在のところ明確ではないが、VCが高温で放置されると、逆にVCが酸化分解されて炭酸ガス(CO₂)を発生するようになるために、電池膨れが大き

なると推定される。このことを防止するために、本発明においては、VCが溶解された電解液に炭酸ガス(CO₂)を含有させるようにしている。この炭酸ガス(CO₂)

*O₂)の含有効果は下記の表2の結果に示されている。

【0028】

【表2】

電池種類	電 解 液 の 種 類	初期容量 (mAh)	サイクル 特性(%)	高温電池膨れ (mm)
Y	1M LiPF ₆ EC/MEC +CO ₂	700	70	+0.08
F	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(0.05%)+CO ₂	700	71	+0.08
G	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(0.1%)+CO ₂	700	76	+0.08
H	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(1.0%)+CO ₂	700	86	+0.08
I	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(5.0%)+CO ₂	684	86	+0.10
J	1M LiPF ₆ EC/MEC+VC(10.0%)+CO ₂	640	86	+0.18

【0029】上記表2の結果から明らかなように、VCが無添加の電池Yの初期放電容量が700mAhと大きいものに対して、上記表1の結果と同様に、VCの添加量が多くなるに伴って、初期放電容量が684mAh(VCの添加量が5.0%の電池I)、640mAh(VCの添加量が10.0%の電池J)と減少するが、反面、サイクル特性が向上し、かつ電池膨れもほとんど増加していない(表1の結果と比較して大幅に減少している)ことが分かる。これは、負極炭素と炭酸ガス(CO₂)を含有した電解液とが接触したときに形成された炭酸被膜(この炭酸被膜はVCによる有機炭酸被膜とは性質が異なっている)によるものと推定される。このことは、VCを含有する電解液に炭酸ガス(CO₂)を含有させても、あるいは含有させなくても、放電初期容量およびサイクル特性については無関係であることを示している。

【0030】4. 負極炭素材料の検討

ついで、本発明の電解液(VCおよびCO₂を含有したもの)を用いた場合に、負極に用いる炭素材料を代えると、電池膨れが変化するかどうかを検討した。そこで、まず、(002)面の面間隔(d₀₀₂)が0.340nm(d₀₀₂=0.340nm)の炭素材料を用いたこと以外は、上述と同様にして負極板11を作製した。この負極板11と、上述と同様な正極板12を用いて電極群を作製し、この電極群を外装缶14に挿入した。ついで、VCの含有量が1.0質量%になるとともにCO₂を溶解させて調製した有機電解液(1M LiPF₆ EC/MEC+VC(1.0%)+CO₂)を注液して、上述と同様に、設計容量が700mAhで角形(厚み:

5mm、幅:30mm、高さ:48mm)の非水電解液二次電池Kを作製した。

【0031】また、(002)面の面間隔(d₀₀₂)が0.347nm(d₀₀₂=0.347nm)の炭素材料を用いたこと以外は、上述と同様にして負極板11を作製した。この負極板11と、上述と同様な正極板12を用いて電極群を作製し、この電極群を外装缶14に挿入した。ついで、VCの含有量が1.0質量%になるとともにCO₂を溶解させて調製した有機電解液(1M LiPF₆ EC/MEC+VC(1.0%)+CO₂)を注液して、上述と同様に、設計容量が700mAhで角形(厚み:5mm、幅:30mm、高さ:48mm)の非水電解液二次電池Lを作製した。

【0032】これらの各電池K、Lを用いて、上述同様な充放電サイクルを500サイクル繰り返して行って、500サイクル後の放電容量(mAh)を求めた。ついで、初期の放電容量と500サイクル後の放電容量との比率を求めて、サイクル特性として求めると、下記の表3に示すような結果となった。また、これらの各電池K、Lを満充電した後、上述と同様に、80℃の雰囲気中に3日間だけ放置して、放置後の各電池K、Lの電池厚みの増加量(高温電池膨れ)を測定すると、下記の表3に示すような結果となった。なお、下記の表3には、電池H(負極炭素材料:d₀₀₂=0.336nm、電解液:1M LiPF₆ EC/MEC+VC(1.0%)+CO₂)の結果も併せて示している。

【0033】

【表3】

11

12

電池 種類	負極炭素材料	初期容量 (mAh)	サイクル 特性(%)	高温電池膨れ (mm)
H	$d_{002} = 0.336 \text{ nm}$	700	86	+0.08
K	$d_{002} = 0.340 \text{ nm}$	690	84	+0.10
L	$d_{002} = 0.347 \text{ nm}$	620	80	+0.20

【0034】上記表3の結果から明らかなように、(002)面の面間隔(d_{002})が0.347nm($d_{002} = 0.347 \text{ nm}$)の炭素材料を負極に用いた電池Lにあっては、電池H、Kに比較して、サイクル特性が低下しているとともに、高温保存時の電池膨れが大きくなっていることが分かる。これは、(002)面の面間隔(d_{002})が0.347nm($d_{002} = 0.347 \text{ nm}$)まで大きくなると、この炭素材料に炭酸ガス(CO_2)を含有した電解液が接触したときに形成される炭酸被膜が十分に形成されなかったためと推定される。このことから、負極に用いる炭素材料としては、(002)面の面間隔(d_{002})が0.340nm以下の炭素材料を用いるのが好ましいといえることができる。

【0035】5. 正極活物質材料の検討

ついで、本発明の電解液(VCおよび CO_2 含有のもの)を用いた場合に、正極活物質の材料を代えると、電池膨れの大きさが変化するかどうかを検討した。そこで、まず、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたこと以外は、上述と同様にして正極板12を作製した。この正極板12と、上述と同様な負極板($d_{002} = 0.336 \text{ nm}$ の炭素材料)11を用いて電極群を作製し、この電極群を外装缶14に挿入した。ついで、VCの含有量が1.0質量%になるとともに CO_2 を溶解させて調製した有機電解液(1M $\text{LiPF}_6 \text{ EC/MEC} + \text{VC}$ (1.0%) + CO_2)を注液して、上述と同様に、設計容量が700mAhで角形(厚み:5mm、幅:30mm、高さ:48mm)の非水電解液二次電池Mを作製した。

【0036】また、正極活物質として LiMn_2O_4 を用いたこと以外は、上述と同様にして正極板12を作製した。この正極板12と、上述と同様な負極板($d_{002} = 0.336 \text{ nm}$ の炭素材料)11を用いて電極群を作製し、この電極群を外装缶14に挿入した。ついで、VC

の含有量が1.0質量%になるとともに CO_2 を溶解させて調製した有機電解液(1M $\text{LiPF}_6 \text{ EC/MEC} + \text{VC}$ (1.0%) + CO_2)を注液して、上述と同様に、設計容量が700mAhで角形(厚み:5mm、幅:30mm、高さ:48mm)の非水電解液二次電池Nを作製した。

【0037】さらに、正極活物質として LiCoO_2 と LiMn_2O_4 との混合正極活物質($\text{LiCoO}_2 : \text{LiMn}_2\text{O}_4 = 50 : 50$; 質量比)を用いたこと以外は、上述と同様にして正極板12を作製した。この正極板12と、上述と同様な負極板($d_{002} = 0.336 \text{ nm}$ の炭素材料)11を用いて電極群を作製し、この電極群を外装缶14に挿入した。ついで、VCの含有量が1.0質量%になるとともに CO_2 を溶解させて調製した有機電解液(1M $\text{LiPF}_6 \text{ EC/MEC} + \text{VC}$ (1.0%) + CO_2)を注液して、上述と同様に、設計容量が700mAhで角形(厚み:5mm、幅:30mm、高さ:48mm)の非水電解液二次電池Oを作製した。

【0038】これらの各電池M、N、Oを用いて、上述と同様な充放電サイクルを500サイクル繰り返して行って、500サイクル後の放電容量(mAh)を求めた。ついで、初期の放電容量と500サイクル後の放電容量との比率を求めて、サイクル特性として求めると、下記の表4に示すような結果となった。また、これらの各電池M、N、Oを満充電した後、上述と同様に、80℃の雰囲気中に3日間だけ放置して、放置後の各電池K、Lの電池厚みの増加量(高温電池膨れ)を測定すると、下記の表4に示すような結果となった。なお、下記の表4には、電池H(正極活物質: LiCoO_2 、電解液: 1M $\text{LiPF}_6 \text{ EC/MEC} + \text{VC}$ (1.0%) + CO_2)の結果も併せて示している。

【0039】

【表4】

13

14

電池 種類	正 極 活 物 質 材 料	初期容量 (mA h)	サイクル 特性(%)	高温電池膨れ (mm)
H	LiCoO_2	700	86	+0.08
M	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	740	82	+0.11
N	LiMn_2O_4	600	84	+0.12
O	$\text{LiCoO}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$	650	86	+0.08

【0040】上記表4の結果から明らかなように、 LiCoO_2 を正極活物質として用いても、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いても、 LiMn_2O_4 を正極活物質として用いても、あるいは LiCoO_2 と LiMn_2O_4 との混合物を正極活物質として用いても、サイクル特性および高温保存時の電池膨れの大きさはそれほど変わらないことが分かる。なお、正極活物質の種類により初期放電容量は変化するが、これは個々の正極活物質の理論容量によるものである。このことから、どのような正極活物質を用いても本発明の電解液を用いれば効果があるということが出来る。

【0041】

【発明の効果】上述したように、本発明の非水電解液二次電池10においては、ビニレンカーボネートを溶解させ、かつ炭酸ガスを溶存させた非水電解液を外装缶14内に注液するようにしている。このため、このような電解液を外装缶14内に注液すると、負極板11の炭素材料は電解液中に溶存した炭酸ガスと接触して、負極板11の炭素表面に炭酸の皮膜が形成されることとなる。こ

の電池を充電すると、今度は、ビニレンカーボネートにより負極板11の表面に有機炭酸の被膜が形成されるようになる。これにより、この非水電解液二次電池10を高温で保存（放置）しても、これらの被膜の作用により、電解液に溶解したビニレンカーボネートが酸化分解されることを抑制できるようになる。この結果、非水電解液二次電池10を高温で保存（放置）しても、電池膨れが生じることを防止できるようになる。

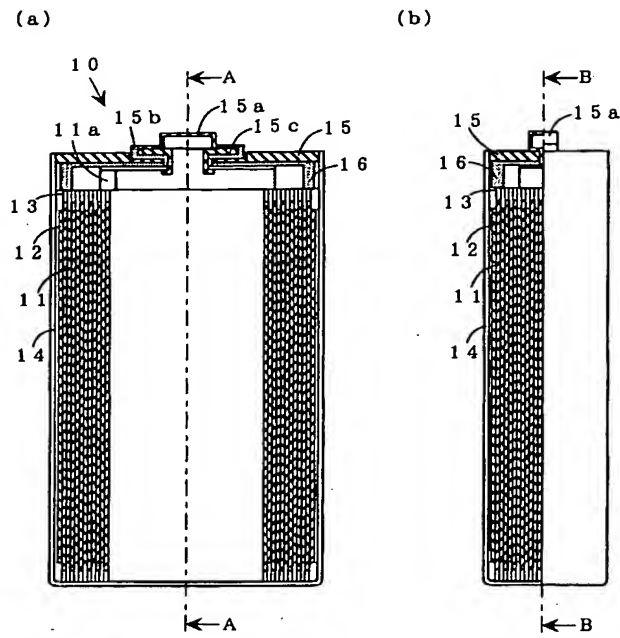
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池を模式的に示す断面図であり、図1(a)は、図1(b)のB-B断面を示しており、図1(b)は、図1(a)のA-A断面を示している。

【符号の説明】

10…非水電解液二次電池、11…負極板、11a…負極リード、12…正極板、13…セパレータ、14…外装缶（正極端子）、15…封口体、15a…負極端子、15b…絶縁体、15c…端子板、16…スペーサ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 一恭
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 森本 卓弥
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02
BJ13 BJ14 CJ08 CJ13 CJ21
CJ23 CJ28 DJ16 DJ17 EJ09
EJ11 HJ01 HJ02 HJ12 HJ13
5H050 AA07 AA15 BA15 CA08 CA09
CB08 EA16 EA25 FA04 FA05
FA17 FA19 GA10 GA21 GA23
GA27 HA01 HA02 HA13